

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-011013

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

C08J 5/12

C08J 5/12

C08J 5/04

C08L 21/00

C08L 77/00

(21)Application number : 06-125066

(71)Applicant : HUELS AG

(22)Date of filing : 07.06.1994

(72)Inventor : JADAMUS HANS
SCHMIDT FRIEDRICH-GEORG
HEUER HORST

(30)Priority

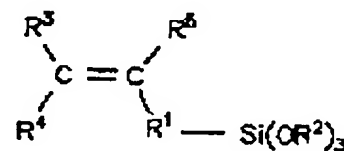
Priority number : 93 4319142 Priority date : 09.06.1993 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF ARTICLE WHICH CONSISTS OF AT LEAST TWO MEMBERS FIRMLY BONDED TO ONE ANOTHER AND MADE FROM VULCANIZED RUBBER AND POLYAMIDE, POLYAMIDE MOLDING MATERIAL, POLYAMIDE BLEND OR FIBROUS COMPOSITE MATERIAL CONTAINING POLYAMIDE MATRIX, AND COMPOSITE ARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an article consisting of members firmly bonded to one another by blending a compound of a vulcanizable rubber and a polyamide composition with a specified silane and vulcanizing the rubber with a peroxide.

CONSTITUTION: A polyamide matrix containing at most 30 wt.% thermoplastic resin or polyamide and a rubber compound containing 100 pts.wt. rubber, fillers, a plasticizer, 1-10 pts.wt. peroxide vulcanization agent, vulcanization activators and 1-10 pts.wt. silane of the formula (wherein R1 is a divalent group or a direct bond; R2 is H, a 1-20C alkyl, or the like; and R3, R4 and R5 are each the same as R2 or -COOR2) are vulcanized. The polyamide component used comprises a polyamide, a polyamide molding material, a polyamide blend, or a fibrous composite material having a polyamide matrix. The silane is used in an amount of 2-6 pts.wt. based on 100 pts.wt. rubber. The silane used comprises, e.g. vinyltrimethoxysilane or vinyl-tris(2-methoxyethoxy) silane. The rubber used comprises, e.g. an ER(D)M-rubber, E-SBR, L-SBR, BR or NR. A vulcanization retarder, an age resistor, etc., may be blended.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-11013

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/12	C E Q	9267-4F		
	C F G	9267-4F		
5/04	C F G	7310-4F		
C 0 8 L 21/00	L B T			
77/00	L Q R			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-125066	(71) 出願人	390009173 ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、デー45764 マルル、 パウルーパウマンーストラーセ、1
(22) 出願日	平成6年(1994)6月7日	(72) 発明者	ハンス ヤダムス ドイツ連邦共和国 マール ヘアヴェスタ ー シュトラーセ 8
(31) 優先権主張番号	P 4 3 1 9 1 4 2 . 8	(72) 発明者	フリードリッヒ ゲオルク シュミット ドイツ連邦共和国 ハルテルン ブルクテ ラー シュトラーセ 46
(32) 優先日	1993年6月9日	(72) 発明者	ホルスト ホイアー ドイツ連邦共和国 ハルテルン アン デ ア ラントヴェーア 76
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも2個の互いに強固に結合した部材からなる物品の

(57) 【要約】

【目的】 ポリアミドとエラストマーからなる、少なくとも2個の互いに強固に結合した部材からなる複合品の製造方法を提供する。

【構成】 該方法は、熱可塑性樹脂ないしはポリアミドマトリックスがポリアミドを30重量%以上含有し、かつ加硫ゴムを、通常の加硫条件下でポリアミド成形体と接触させて、以下の成分：ゴム100重量部、充填剤0～300重量部、軟化剤0～150重量部、過酸化物加硫剤1～10重量部、加硫活性剤0～4重量部及び二重結合含有シラン1～10重量部を含有するゴムコンパウンドを加硫して製造することよりなる。

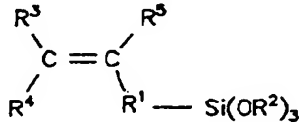
【効果】 本発明により得られた物品は強度の結合付着力を有し、従って、多種の工場製品に適する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも 2 個の互いに強固に結合した部材からなる物品を製造する方法において、

a) 熱可塑性樹脂ないしはポリアミドマトリックスがポリアミドを 30 重量%以上含有し、かつ
b) 前記加硫ゴムを、通常の加硫条件下でポリアミド成形体と接触させて、以下の成分：

- I. ゴム 100 重量部、
II. 充填剤 0～300 重量部、
III. 軟化剤 0～150 重量部、
IV. 過酸化合物加硫剤 1～10 重量部、
V. 加硫活性剤 0～4 重量部、及び
VI. 式：
【化 1】



【式中、
R¹は任意の 2 価の基又は直接結合であり、一方 R²は水素原子、それぞれ 20 個までの C-原子を有する、それぞれ置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、かつ R³、R⁴及び R⁵は、互いに無関係に R²と同じもの、又は -COOR¹の基を表す】のシラン 1～10 重量部、を含有するゴムコンパウンドを加硫することにより製造することとを特徴とする、加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも 2 個の互いに強固に結合した部材からなる物品の製造方法。

【請求項 2】 ゴム 100 重量部に対して、シラン 2～6 重量部を使用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記シランが、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリシロキサン（2-メトキシエトキシ）シラン又は 3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランの型である、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記ゴムが EP(D)M-ゴム、E-SBR、L-SBR、BR、NR、IR、IIR、CIIR、BIIR、NBR、CR、スチレン含有ブロックコポリマー及び／又はポリアルケニレンである、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】 前記ゴムが EP(D)M-ゴム 30～100 重量部及びその他のゴム 70～0 重量部からなる、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】 前記ゴムコンパウンドが更に加硫遅延剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤及び／又は発泡剤を

含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】 前記結合を、第 1 工程式又は第 2 工程式方法で実施する、その際、シリンダー中のゴム混合物の材料温度が 40～80℃の範囲内にあり、かつ工具温度が 140～200℃の範囲内にある、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】 請求項 1 から 7 までの方法により製造した複合品。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材からなる、少なくとも 2 個が互いに強固に強く結合した部材からなる物品を製造する方法に関する。本発明の対象はまた、本発明の方法により製造した複合品である。

【0002】

【従来の技術】ゴムと熱可塑性樹脂を互いに強固に結合させるための技術的な課題は、古くかつ従来様々な方法で解決されたが、全て不満足であった。

【0003】熱可塑的に固い成形材料とゴム弾性成形材料からなる複合材は、一般的には接着、ねじ結合、リベット留め、機械的なかぎ留めにより又は定着剤の使用下で接合させる。近年、ポリフェニレンエーテル（PPE）をベースとする成形材料と特定の硫黄ないしは過酸化合物で加硫可能なゴムとを結合させる重要な方法が開発された（ヨーロッパ特許出願公開第 0196407 号及び同第 0315749 号明細書参照）。

30 【0004】達成された接着力の値は注目すべきである；尤も PPE 成形材料の溶剤に対する安定性は、屋外暴露の際の安定性と同様になお不満足である。更に、この種の成形材料はその高い熔融粘度に起因して困難に加工可能であるに過ぎない。

【0005】基本的には、周知のように該条件を十分に満たす別の熱可塑性成形材料を、該方法で使用することも想起される。しかしながら、例えば、公知のように溶剤に対して安定であるポリアミド（PA）では、周知の処理条件下では十分な接着値が達成されないことが判明した。従って、十分な接着力の他に溶剤及び屋外暴露に対して良好な安定性を備えた、ポリアミドとゴムとの結合を行うことが不可能であることが判明した。

40 【0006】該問題の 1 つの解決手段は、ヨーロッパ特許出願公開第 0344427 号明細書に開示されていた。該手段では、脂肪族のポリアミドを 30 重量%以上含有する熱可塑性樹脂を使用する。ゴム組成物がカルボキシル基を含有するゴムをベースとするということが重要である。

50 【0007】これに基づいて、ヨーロッパ特許出願公開第 0422358 号明細書には、エンドレス繊維強化化

リアミド成形材料とゴムからなる部品が記載されている。個の場合にも、使用されるゴムがカルボキシル基又は無水物基で官能化されていることが重要である。

【0008】従って、従来技術によれば、定着剤を使用しない場合にはゴムがカルボキシル基又は無水物基を含有する場合にのみ複合剤が得られる。これに加えて、ポリアミドはカルボキシル基より多いアミノ基を含有するべきであった。

【0009】従来公知技術では、ゴム-ポリアミド複合材の製造者はジレンマに苦しんでいる：RFS法（RFS=レゾルシン-ホルムアルデヒド-二酸化珪素）により、ゴムコンパウンドの成分として、例えば W.Kleemann による“Mischungen fuer die Elastverarbeitung”（VEB Deutscher Verlag fuer die Grundstoffindustrie, Leipzig 1982）に記載の樹脂を使用する。そうすると、軟質混合物とエチレン-プロピレンゴムを有する混合物は接着しにくくなるので、エラストマーの特性において、製造者の選択の自由は制限される。該方法の別の欠点は、例えば Werner Hofmann による Rubber Technology Handbook 1989, Carl Hanser 出版、第4、7、4章に記載されている。又は、プラスチック表面上を処理する外部定着剤を使用する。そうすると、煩雑で環境に害を与える方法に頼らざるを得ない。該方法は、例えば雑誌“Kautschuk und Gummi-Kunststoffe”，Oktober 1991, p.963-970 に記載されている。又は、例えば、ヨーロッパ特許出願公開第0344427号明細書に記載の、カルボキシル基又は無水物の基を有する特殊なゴムを使用しなければならない。該ゴムの特性は標準のゴムの特性とは異なる。該特殊ゴムは、更に常用のゴムより明らかに高価である。特に、該方法は使用されるポリアミドがジアミン配列されている場合に良好に機能するにすぎない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、強固な結合を生ぜしめながら、ポリアミドとエラストマーからなる複合物の製造を可能にする複合体を得ることであった。その際、以下の点を満足するべきであった：ポリアミド成分として、ポリアミド、ポリアミドブレンド、ポリアミド成形材料及びポリアミドマトリックスを有する繊維複合材を使用すべきである。特殊な表面加工、例えばカルボキシル基をアミノ基で代用する必要があるようにすべきである。

【0011】加硫ゴムの特性に悪影響を与える接着樹脂をゴムコンパウンド中に使用すべきでない。

【0012】別の作業工程で、ポリアミドとゴムの間に塗布されなければならない定着剤を同様に使用すべきではない。

【0013】市販の標準ゴムを使用すべきである。

【0014】結合接着剤添加剤は、加硫ゴムの特性にあまり悪影響を与えるべきではない。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題は、ゴムコンパウンドが特定のシランを含有し、かつ過酸化物をういて加硫することにより解決することが判明した。

【0016】ゴムコンパウンド中に過酸化物及びシランを使用することは自体公知である。

【0017】加硫の際に、高温安定性を達成したい場合には、過酸化物が加硫剤としての硫黄または硫黄供与体よりも有利である。

10 【0018】無機充填剤、例えばタルク粉末、石英粉末又はガラス粉末を有機ポリマーと結合させたい場合には、シランをポリマー、例えばゴム、硬化樹脂及び熱可塑性樹脂中で使用する。充填剤の製造者は、一般的には該製品をシラン又はその他のサイズで表面加工して完成させ利用者に納品する。利用者は予め処理された充填剤をポリマーと混合して、強化された成形材料又は強化されたコンパウンドを得る。しかしながら、無機物が高充填された系では、サイジングされていない充填剤を使用し、シラン又はその他のサイズをポリマーに、無機充填剤の前又は一緒にいわゆる添加法で混合するのが使用者にとって有利である。このようなことは、ゴムコンパウンドの製造で、しばしば行われる。該コンパウンドは更に、一般的には充填剤に対してシランを約0.5~2.5重量%、又はコンパウンドに対して約1.5重量%まで含有する（Huels AG 社、D-45764 Marl の社報“Dyna silan (R)”，7/92 版、p.26）。しかしながら、通常、コンパウンド中充填剤に対してシラン約2重量%の含有率を超過しない。

30 【0019】無機成分と有機成分の間の結合機構に関する開示は、多数の刊行物で行われている。特に、このためには、“Anwendungen von organofunktionellen Silanen”（1989年10月）のタイトルの Huels AG 社、D-45764 Marl の社報を参照されたい。

40 【0020】これとは異なり、本発明により使用されるシランは、熱可塑性樹脂/加硫ゴムの境界面の強固な結合を達成することを目的として使用する。このためには、無機充填剤と強化剤との単なる結合のために必要とされるより多くの量が必要である。本発明の課題を解決するために、この種のシランを添加することが容易に想到し得ないことは、既に、ポリアミドの代わりに別の熱可塑性樹脂、例えば芳香族のポリエステル、例えばポリブチレン-又はポリエチレンテレフタレートを用いても満足な結合が達成されないということから明らかである。

【0021】その際、ポリアミドと加硫ゴムとの間の効果的な結合機構については、確かな認識がなされていない。

50 【0022】本発明による加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも

も2個の互いに強固に結合した部材からなる物品の製造方法は、

a) 熱可塑性樹脂ないしはポリアミドマトリックスがポリアミドを30重量%以上含有し、かつ

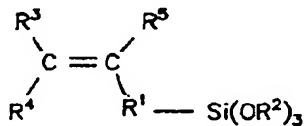
b) 加硫ゴムを通常の加硫条件下でポリアミド成形体と接触させて、以下の成分：

- I. ゴム 100重量部、
- II. 充填剤 0～300重量部、
- III. 軟化剤 0～150重量部、
- IV. ペルオキシ系加硫剤 1～10重量部、
- V. 加硫活性剤 0～4重量部、及び
- VI. シラン 1～10重量部、

を含有するゴムコンパウンドの加硫により製造する、その際、上記シランは式：

【0023】

【化2】

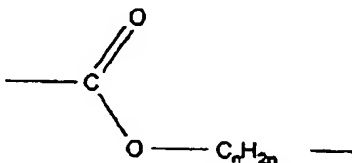


【0024】【式中、R¹は任意の2価の基又は直接的な結合物であり、一方R²は水素原子、それぞれ20個までのC-原子を有する、それぞれ置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、かつR³、R⁴及びR⁵は、互いに無関係にR¹と同じものを表すか、又は-COOR¹の基を表す】であることを特徴とする。

【0025】R¹としては、直接結合、有利には12個までの炭素原子を有する直鎖状のアルキレン基又は式：

【0026】

【化3】



【0027】【式中、nは1～12である】のカルボキシアルキレン基が有利である。

【0028】R¹としては、8個までの炭素原子を有するアルキル基、6個までの炭素原子を有するアルコキシ基で置換された適当なアルキル基が有利である。

【0029】R¹、R⁴及びR⁵としては、水素原子、8個までの炭素原子を有するアルキル基又は10個までの炭素原子を有するアリール基が有利である。

【0030】本発明の意味するポリアミドは、その主鎖に-CO-NH-結合を有する高分子化合物である。該ポリアミドは一般的にはジアミンとジカルボン酸から又はアミノカルボン酸から重縮合により、又はラクタムか

ら重合により得られる。加熱により溶融しうる全てのポリアミドが該当する。該ポリアミドは重縮合により導入される別の成分、例えばグリコール、特にポリエーテルグリコールを含有していてもよい。適したポリアミドの例は、PA46、PA6、PA66、PA610、PA612、PA1012、PA11、PA12、PA1212、PA6、3-T及びPEBA並びにこれらからなる混合物である。この種のポリアミド並びに製造方法は従来技術である。

10 【0031】本発明の意味するポリアミド成形材料は、加工特性を改良するため、又は使用特性を変性するために調製されたポリアミドの製剤である。ポリアミド成形材料は、例えば安定剤、滑剤、充填剤、例えばカーボンブラック、グラファイト、金属フリット、二酸化チタン及び硫化スズ、強化材、例えばガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維又は金属繊維、軟化剤、染料及び／又は防炎剤を含有する。それぞれ全成形材料に対して、成形材料中の強化剤の割合は50重量%以下、防炎剤の割合は20重量%以下及び残りの全ての添加剤の割合は合計で

20 10%以下である。

【0032】本発明の意味するポリアミドブレンドは、ポリアミド及び別のポリマー並びにポリアミド成形材料において常用の添加物から組成される成形材料である。該ポリマー成分は、相互に混じり合って溶解していてもよい、又はその1つのポリマー成分が別の成分に分散していてもよい、又は2つの成分が互いに絡み合う網状構造を形成してもよい。本発明の意味する有利なポリマーブレンドは、ポリフェニレンエーテルがポリアミド中に分散している、ポリアミドとポリフェニレンエーテルとからなる混合物である。このような成形材料は、ポリアミド

30 30重量%以上とポリフェニレンエーテル70重量%以下とを溶融及び混合することにより製造される。ポリアミド及びポリフェニレンエーテルをベースとする成形材料は、例えばドイツ国特許出願公開第3027104号、同第3518278号明細書並びにヨーロッパ特許出願公開第0147874号、同第0024120号明細書に記載されている。当業者には、該成形材料が一般的に相溶性媒体を含有することは周知である。別の有利なポリアミドブレンドは、ポリアミドと熱可塑性ポリエ

40 ステル、特にポリブチレンテレフタレートとの混合物であり、その際、熱可塑性ポリアミドはポリアミド相に分散しているか、又は該相と絡み合う網状構造を形成する。

【0033】更に、耐衝撃性に変性されたポリアミド、例えばポリアミド中に分散ゴムを有するポリアミドも該当する。

【0034】ポリアミドマトリックスを有する繊維繊維材とは、切断されていない強化繊維又はそれからなる織布と、ポリアミド、ポリアミド成形材料又はポリアミドブレンドからのマトリックスとから組成された材料であ

50

ると解される。

【0035】ポリアミド、ポリアミド成形材料またはポリアミドブレンドからのマトリックスを有する繊維複合材は、種々の方法で製造することができる。

【0036】例えば、ポリアミドを浸透させた強化繊維又は強化織布、いわゆるブレブレグを、加圧及び加熱下に積層板に固化することができる。ポリアミド繊維と強化繊維からなるハイブリッドヤーン、又は上記熱可塑性樹脂からなるフィルムと強化繊維からなる織布を加圧及び加熱下で複合材に加工することも可能である。適当な強化繊維は、例えばガラス繊維、炭素繊維及びアラミド繊維である。

【0037】使用されるゴムは、例えばEP(D)M-ゴム、SB-ゴム(E-SBR又はL-SBRとして)、BR、NR、IR、IIR、CIIR、BIIR、NBR、CR、スチレン含有ブロックコポリマー及び/又はポリアルケニレンであってよい。

【0038】EP(D)M-ゴムは、公知の方法でエチレンとプロピレンからなる混合物、場合によりジエンを、チーグラ-ナッタ触媒の存在下で重合させることにより製造されるゴムである。

【0039】EPDM-ゴムは、例えば、エチレン25%以上、プロピレン25%以上、及び有利には非共役ジエン、例えばビシクロ(2, 2, 1)-ヘプタジエン、ヘキサジエン-1, 4、ジシクロペンタジエン及び特に5-エチリデンノルボルネン10%以下、特に1~3%からなる混合物の重合により製造される。

【0040】SB-ゴムは、約40重量%までのスチレン含有率を有するE-及びL-SBRであってよい。

【0041】E-SBRは、公知の方法でエマルジョン中で重合させることにより製造され、一方L-SBRは、溶液中で重合させることにより製造される。

【0042】ブタジエンゴム(BR)は、公知の方法で、例えばLi又はCo触媒を用いて重合させることにより製造することができる。その際、該結合型はその適性に影響を及ぼさない。

【0043】天然ゴム(NR)は、一般的にはシス-1, 4-立体配置で使用する。しかしながら、本発明の枠内では、トランス-1, 4-立体配置も適している。

【0044】イソブレンゴム(IR)は、該ゴムが例えばTi-及びLi-触媒を用いて製造されたか否かに無関係に使用することができる。シス-1, 4/トランス-1, 4-ないしは1, 2-及び3, 4-含量は接着特性に影響を及ぼさない。

【0045】イソブテン-イソブレン-ゴム(IIR)は、そのものとして又はハロゲン化した形(CIIRないしはBIIR)で使用することができる。

【0046】ニトリルゴム(NBR)は、ブタジエンとアクリルニトリルとを約51:48~82:18の質量比で共重合することにより得られる。該製造は、実際に

もっぱら水性エマルジョン中で行われる。その際に生じるエマルジョンは本発明による枠内で使用するために仕上げ処理して固体ゴムにする。

【0047】クロロブレンゴム(CR)は、一般的にはラジカルエマルジョン重合により製造する。その際、モノマーは、異なる構造でポリマー中に導入される。シス-1, 4/トランス-1, 4ないしは1, 2-及び3, 4-含量ないしは頭-頭及び頭-尾結合の割合は接着特性に影響しない。

【0048】スチレン含有ブロックコポリマーは、スチレン/ブタジエン又はスチレン/イソブレンをベースとする全て公知の型を使用することができる。この例は、SB、SBS及びSIS並びに大量の塊状物を含有する適当な型である。その際、コポリマーは直鎖状又は分枝鎖状であってよい。更に、軟性相は水素添加されていてよい。相応するブロックコポリマーは、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン-ブロックコポリマー(SEBS)とも称される。

【0049】ポリアルケニレンは、シクロアルケンの開環ないしは環員増加重合により製造される(K.J.Ivin, T.Saequsa, "Ring-opening Polymerisation", Vol.1, Elsevier Appl. Sci. Publishers, London, 特に p.121-183 (1984) 参照)。これらのうちポリオクテニレンが有利である(A. Draexler, Kautschuk+Gummi, Kunststoff 1981, p.185-190 参照)。シス-及びトランス-二重結合の種々の割合並びに種々の分子量を有するポリオクテニレンは、文献から公知の方法により得られる。

【0050】本発明の枠内で、EP(D)M-ゴム30~100重量部及びその他のゴム70~0重量部からなるゴムを使用するのが有利である。

【0051】充填剤としては、一般的にゴム中で使用される全ての物質、例えばカーボンブラック、ケイ酸、ケイ酸塩、カルボン酸カルシウム、酸化亜鉛及びタルクが適している。高活性充填剤を使用する場合、結合接着を達成するためには大量のシランが必要である。

【0052】適当な軟化剤は、特別なナフタリン系及び/又は脂肪族の油状物又は特殊な、ゴム工業では常用の軟化剤、例えば有利にはゴム100重量部に対して50重量部以下の量のポリアルコール脂肪酸エステル又はチオエーテルである。

【0053】適したベルオキシ系加硫剤は、当業者には公知の過酸化物、例えば2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルベルオキシ)-ヘキサン、ジクミルベルオキシド、4, 4-ジ-t-ブチルベルオキシ-n-ブチルバレレート、1, 1-ジ-t-ブチルベルオキシ-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン及びビス(t-ブチルベルオキシイソプロピル)ベンゼンである。ベルオキシ系加硫剤使用のための詳細は、Akzo-Chemie社の企業小冊子"Rubbery Chemical-Crosslinking-Peroxides" (出版年月日、1985年4月)を参照されたい。

【0054】加硫活性剤としては、例えばトリアリシアンレート（TAC）及びアクリレート、例えばエチレングリコールジメタクリレート（EDMA）、ブタンジオールジメタクリレート（BDMA）及びトリメチロールプロパントリメタクリレート（TRIM）が適している。TAC、BDMA及び／又はEDMAが有利である。

【0055】適当なシランは、例えばビニルトリメトキシ-及びトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシ-エトキシ）シラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシ-及びトリエトキシシランの型である。その際、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランで処理するのが有利である。該シランはゴム100重量部に対して有利には2～6重量部で使用する。

【0056】更に、ゴムコンパウンドは別の添加物、例えば加硫促進剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤及び／又は発泡剤を含有してよい。一般的には、これら別の添加物は、ゴム100重量部に対して50重量部以下になる。このようなコンパウンドの製造は、例えば1988年、Marcel Dekker Inc., New York and Basel で出版された、F.W.Barrow 等による“Rubber Compounding”に記載されている。

【0057】ポリアミド、ポリアミド成形材料又はポリアミドブレンドとゴムコンパウンドとからなる物品は1工程式又は2工程式で製造することができる。繊維複合材とゴムコンパウンドとからなる物品は、2工程式で製造することができる。

【0058】2工程処理では、まず硬質の成形材料を、射出成形、押出成形又はプレプレグの凝固成形により製造し、次いで第2段階で場合により前成形したゴムコンパウンドを圧着し、ゴムの加硫条件に曝す。ゴムの硬質成形品への圧着は、圧縮、射出成形又は押出成形により行うことができる。

【0059】2工程式射出成形法においては、二色射出成形品の2工程式製造の場合と同様に行う。インサートとしては、記載の硬質材の成形品を使用する。射出成形機のシリンダー及びスクリューは公知の方法でゴム加工用に設計されており、かつ工具は加硫温度に加熱可能である。外部の離型助剤を使用する場合には、該助剤が材料の境界層に達しないように配慮しなければならない、それというのも該助剤は、結合接着力に悪影響を及ぼしかねないからである。

【0060】最適な加硫条件は、選択されたゴム混合物、特にその加硫系及び成形品の構造に依存する。その際、公知の実験値に依拠することができる。というのも、付加シランは反応条件に影響を及ぼさないからである。

【0061】シリンダー中のゴム混合物の適当な材料温度は、一般的には40～80℃、有利には60～70℃

の範囲内にある。

【0062】適当な工具温度は、インサートの軟化温度に従う。該温度は一般的には140～200℃の範囲内にある。インサートの該軟化範囲を許容する場合には、温度を高温域、例えば170～190℃の範囲で選択する。加硫時間はゴム混合物以外に、加硫温度及び材料の形状寸法に従う。該時間は一般的には30秒～30分の間であり、低温及び厚いゴム材料は比較的長時間を必要とする。

【0063】2工程式押出成形法により圧着及び完全加硫する場合には、例えば第1工程で製造したポリアミド成形材料からの異形材、例えば管をゴム材料で包囲し、場合により加圧下で完全加硫する。ポリアミド成形材料又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材からの板も同様に行う。

【0064】1工程式の射出成形法の場合には、1工程式の二色射出成形品と同様に作業する。この場合、一方の射出成形機は熱可塑処理用であり、他方はゴム加工用に設けられている。該工具を、ポリアミド、ポリアミド成形材料ないしはポリアミドブレンドの硬化温度未満にあるべきである所定の加硫温度に加熱する。

【0065】ポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド及びポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材と前記ゴムコンパウンドとからなる本発明の部材の使用目的は、例えばパッキン、モーター、ポンプ及び電動工具のケーシング、ローラ、タイヤ、カップリング、緩衝器、コンベヤーベルト、防音及び防振部材である。

【0066】

【実施例】次に本発明を以下の実施例につき詳細に説明する。

【0067】ゴム混合物の製造には以下の材料を使用した。

【0068】BUNA HUELS AP 341, ML₁₁₁₁, 100℃=70のムーニー粘度を有する統計的な EPDM-ゴム（Huels AG, 45764 Marl）。

【0069】Durex O : 20 m²/g の C T A B 値を有するカーボンブラック、製造元：Dequssa社、

Omvalite : 約7.5 m²/g の比表面積を有する炭酸カルシウム、製造元：Omva社、KoeIn、

Sillitin Z86 : 約14 m²/g の比表面積を有するケイ酸アルミニウム、製造元：Hoffmann Mineral社、Neuburg, Donau、

ZnO RS : 酸化亜鉛、製造元：Carl Arnsberger社、KoeIn、

Vulkanox HS : 重合した2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、製造元：Rhein-Chemie社、Rheinau、

BDMA : ブタンジオールジメタクリレート、ケイ酸カルシウムに対して75%、製造元：Lehmann&Voss 社、

Perkadox 14/40 : 白亜及びSiO₂に対して40%のビス-*t*-ブチルペルオキシ-イソプロピルベンゼン、製造元: Akzo Chemicals社、Dueren、

DYNASILAN MEMO : メタクリル-オキシプロピルトリメトキシシラン、製造元: Huels社、Troisdorf、

DYNASILAN AMEO : アミノプロピルトリエトキシシラン、製造元: Huels社、Troisdorf、

DYNASILAN VTMOEO : ビニルトリ(メトキシ-エトキシ)シラン、製造元: Huels社、Troisdorf、

DYNASILAN GLYMO : グリシジル-オキシプロピルトリメトキシシラン、製造元: Huels社、Troisdorf、

DYNASILAN DAMO : N-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、製造元: Huels社、Troisdorf、

Sunpar 2280 : パラフィン系(73%) -ナフタリン系(23%) -芳香族系(4%) 油状物、製造元: Sun Oil社、Belgien、

ポリアミド材料としては以下の成形材料を使用した。

【0070】タイプAは、ショア-D-硬度を有するポリアミド12ベースのポリエーテルブロックアミド(PEBA) ; VESTAMID E 55、製造元: Huels AG社、D-45764 Marlである。

【0071】タイプBは、m-クレゾール中0.5%の溶液で2.1の溶液粘度(η_{rel})及びカルボキシル基のアミノ末端基に対する比、約3.5を有するポリアミド12、VESTAMID L、製造元: Huels AG社、D-45764 Marlである。

【0072】タイプCは、m-クレゾール中0.5%の溶液で2.1の溶液粘度(η_{rel})及びカルボキシル基のアミノ末端基に対する比、約0.3を有するポリアミド12、VESTAMID L、製造元: Huels AG社、D-45764 Marlである。

【0073】タイプDは、m-クレゾール中0.5%の溶液で2.1の溶液粘度(η_{rel})及びカルボキシル基のアミノ末端基に対する比、約0.3を有するポリアミ

ド12、VESTAMID L、製造元: Huels AG社、D-45764 Marlである。該成形材料は、付加的にN-ブチルベンゼンスルホンアミド7.5重量%を軟化剤として含有する。

【0074】タイプEは、m-クレゾール中0.5%の溶液で1.8の溶液粘度(η_{rel})及びカルボキシル基のアミノ末端基に対する比、約3を有するポリアミド612、VESTAMID D、製造元: Huels AG社、D-45764 Marlである。

【0075】タイプFは、m-クレゾール中0.5%の溶液で1.8の溶液粘度(η_{rel})及びカルボキシル基のアミノ末端基に対する比、約0.4を有するポリアミド612、VESTAMID D、製造元: Huels AG社、D-45764 Marlである。

【0076】タイプGは、ポリアミド6、Ultramid B 4、製造元: BASF AG社、Ludwigshafen である。

【0077】タイプHは、ポリアミド6.3-T、Troqamid T5000、製造元: Huels AG社、D-45764 Marlである。

【0078】ゴム混合物の製造

個々のゴム混合物I. 1~V. 4の製造を、バッチ式実験室用測定ニーダ(製造元: Haake社)中で行った。開始温度60°C及び回転数64rpmで、まずBUNA HUELS AP 341 28.57gを可塑化した。約5分以内でSunpar 2280(第1表に記載の充填剤)5.71g、ZnO RS 1.43g及びVulkanox HS 0.57gを配合し、更に3分間均質化した。該時間中に温度を約110°Cに上昇させた。該前混合物を、引き続き室温で24時間以上貯蔵した。引き続き同じ条件(開始温度60°C、64rpm)で、Perkadox 14/40 1.71g、BDMA 0.43g及び第1表に記載のシランを約4分以内で均質に配合した。その際、該混合物の温度を130°Cより高く上昇させなかった。

【0079】

【表1】

第 1 表

ゴム混合物の組成

混合物	充 填 剤			DYNASILAN-タイプ				
	Silli- tin	Omyalite	Durex 0	MEMO	GLYMO	AMEO	DAMO	VTMEO
	z86 [g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
I.1	22,86	-	-	-	-	-	-	-
I.2	22,86	-	-	0,29	-	-	-	-
I.3	22,86	-	-	0,57	-	-	-	-
I.4	22,86	-	-	1,14	-	-	-	-
I.5	22,86	-	-	-	1,14	-	-	-
I.6	22,86	-	-	-	-	1,14	-	-
I.7	22,86	-	-	-	-	-	1,14	-
I.8	22,86	-	-	-	-	-	-	1,14
II.1	5,71	-	-	-	-	-	-	-
II.2	5,71	-	-	0,29	-	-	-	-
II.3	5,71	-	-	0,57	-	-	-	-
II.4	5,71	-	-	1,14	-	-	-	-
III.1	-	22,86	-	-	-	-	-	-
III.2	-	22,86	-	0,29	-	-	-	-
III.3	-	22,86	-	0,57	-	-	-	-
III.4	-	22,86	-	1,14	-	-	-	-
III.5	-	22,86	-	-	1,14	-	-	-
III.6	-	22,86	-	-	-	1,14	-	-
III.7	-	22,86	-	-	-	-	1,14	-
III.8	-	22,86	-	-	-	-	-	1,14
IV.1	-	5,71	-	-	-	-	-	-
IV.2	-	5,71	-	0,29	-	-	-	-
IV.3	-	5,71	-	0,57	-	-	-	-
IV.4	-	5,71	-	1,14	-	-	-	-
V.1	-	-	22,86	-	-	-	-	-
V.2	-	-	22,86	0,29	-	-	-	-
V.3	-	-	22,86	0,57	-	-	-	-
V.4	-	-	22,86	1,14	-	-	-	-

【0080】複合材の製造

試験したポリアミドから、試料体（100×100×4 mm）を射出成形法でシリンダー温度250℃で製造した。引続き、板をV2A-鋼の型（100×100×8 mm）に装入し、20 mmの幅の片の PTFE-フィルムで片面を被覆した。全表面を試験すべきゴム混合物で被覆した。このように作製した板を、油圧プレス（Schwabenth an-Polystat 200T）中でそれぞれ使用される成形材料型に以下の条件で加圧した。

【0081】a) 160℃及び200バールで40分間（成形材料タイプA、H）

b) 180℃及び200バールで20分間（成形材料タイプB、C、D）

c) 200℃及び200バールで10分間（成形材料タイプE、F、G）

結合接着力実験

ポリアミド材料と加硫したゴムの間の結合接着力実験

50 を、DIN 53531 に基づく剥離実験を用いて実施した。そ

の際、テフロンフィルムにより、加硫の際にポリアミド材料から分離したゴム製品を、剥離実験の際にゴムストリップが熱可塑性樹脂表面に対して垂直に剥離されるように張設した。結果を第2表に示すが、その際、評価は以下のように行った。

【0082】H 接着（ゴム内の破損、すなわち凝着破損；高い分離力）、

* - 接着せず（ゴムとポリアミド間の境界面での破損、すなわち接着層破損；低いないしは非常に低い分離力）、

t 部分的に接着（凝着破損と接着層破損の境界範囲；中程度の分離力）。

【0083】

* 【表2】

第2表

結合接着力実験

例(B)ないしは比較例(V)	ゴム混合物	成形材料							
		A	B	C	D	E	F	G	H
V1	I.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	I.2	-	-	-	-	-	H	-	-
B2	I.3	-	-	H	H	-	H	t	-
B3	I.4	H	H	H	H	H	H	H	H
V2	I.5	-	-	-	-	-	-	-	-
V3	I.6	-	-	-	-	-	-	-	-
V4	I.7	-	-	-	-	-	-	-	-
B4	I.8	-	H	t	H	t	H	t	-
V5	II.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B5	II.2	-	-	-	-	-	-	-	-
B6	II.3	-	-	H	H	H	H	H	H
B7	II.4	H	H	H	H	H	H	H	H
V6	III.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B8	III.2	-	-	-	-	-	H	-	-
B9	III.3	-	-	H	H	-	H	-	H
B10	III.4	H	H	H	H	H	H	H	H
V7	III.5	-	-	-	-	-	-	-	-
V8	III.6	-	-	-	-	-	-	-	-
V9	III.7	-	-	-	-	-	-	-	-
B11	III.8	-	H	t	H	t	H	t	t
V10	IV.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B12	IV.2	-	-	-	-	-	-	-	-
B13	IV.3	-	H	H	H	H	H	-	H
B14	IV.4	H	H	H	H	H	H	H	H
V11	V.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B15	V.2	-	H	H	H	H	H	H	H
B16	V.3	H	H	H	H	H	H	H	H
B17	V.4	H	H	H	H	H	H	H	H

【0084】比較例V1、V5、V6、V10及びV1 ないことが判明した。

1により、シランを添加しないと強固な結合が達成され 50 【0085】比較例V2～V4並びにV7～V9は、本

発明により必要とされる二重結合ではなく別の官能基を有するシランは、強固に結合させるには不適切であることが判明した。

【0086】例B1、B5、B8、B12及びB15は、シラン含有率の下限範囲内で、充填剤のシラン消費作用により、しばしば十分な結合は達成されないが、比較的小さい表面積を有する充填剤が存在すると良好な結果が得られることが判明した。

【0087】他は同じ組成のゴムコンパウンドにおけるシラン含有率の影響は、例えば一連のV1、B1、B2、B3から明白である。

【0088】ポリアミドをベースとする熱可塑性樹脂成*

*分の使用に対する本発明の効果が制限されていることは、比較例V12により明らかである。

【0089】比較例V12

熱可塑性樹脂成分としては、商標名 VESTODUR 1000（製造元：Huels AG, D-45764 Marl）のポリブチレンテレフタレートを使用した。

【0090】ゴムコンパウンドとしては、ゴム混合物V. 4を使用した。

【0091】これらの成分から前記の例及び比較例の際と同様に複合体を製造した（加圧条件180℃及び200バールで20分）。該実験は非常に低い分離力ですら接着破壊を生じた。

フロントページの続き

(54)【発明の名称】 加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも2個の互いに強固に結合した部材からなる物品の製造方法及び複合品